

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭56-49958

⑤ Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ②④公告 昭和56年(1981)11月26日
 C 09 J 3/14 CEH 7016-4J
 // C 08 L 53/02 7167-4J 発明の数 2

(全6頁)

1

2

⑤④熱溶融型粘着剤組成物

②①特 願 昭 48-104936

②②出 願 昭 48(1973)9月19日

公 開 昭 50-56426

④③昭 50(1975)5月17日

⑦②発 明 者 神谷俊児

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

⑦②発 明 者 曾根富穂

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

⑦②発 明 者 寺岡勉

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

⑦①出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑦④代 理 人 弁理士 三宅正夫

⑤⑦特許請求の範囲

1 一般式(A-B)_nX〔式中Aはポリスチレン又はポリ α -メチルスチレンブロック、Bはポリブタジエンブロック、Xはn個の重合体鎖が結合している多官能性化合物、nは3ないし7の整数〕で表わされる有枝鎖ブロック共重合体と、該有枝鎖ブロック共重合体100重量部を基準として、粘着性樹脂50ないし200重量部と、補強性樹脂2.5ないし30重量部とおよびゴム展開油50ないし200重量部とから実質的になる熱溶融型粘着剤組成物。

2 一般式(A-B)_nX〔式中Aはポリスチレン又はポリ α -メチルスチレンブロック、Bはポリブタジエンブロック、Xはn個の重合体鎖が結合している多官能性化合物、nは3ないし7の整数〕で表わされる有枝鎖ブロック共重合体と、該有枝鎖ブロック共重合体100重量部を基準として粘着性樹脂50ないし200重量部と、補強性樹脂

2.5ないし30重量部と、ゴム展開油50ないし200重量部とおよび酢酸ビニル含有重合体2.5ないし30重量部とから実質的になる熱溶融型粘着剤組成物。

5 発明の詳細な説明

本発明は粘着剤としての特性のバランスが良好でかつ耐熱老化性の優れた熱溶融型粘着剤組成物に関するものである。

従来、粘着剤は感圧テープ、ラベルを始めとして種々の用途に用いられているが、その製造法をみると大部分は溶剤型の粘着剤である。即ち、溶剤型の粘着剤とは天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴムなどゴム系ベースポリマーを溶剤中で溶解し、さらに粘着付与剤等の配合剤を加えて混合調整したものである。従つて、溶剤型粘着剤を用いて例えば感圧テープを製造しようとするとき、この粘着剤配合溶液を基材にスプレー塗布、フロー塗布またはロール塗布などの方法により薄く均一に塗布し、その後溶剤を揮散させることによつて製品が得られる。云うまでもなくこの場合、溶剤の使用は公害、火災労働衛生などの面から感圧テープなど感圧製品製造上の問題点であり、近年ますます社会問題として重大視されるに至っている。従つて、各粘着剤メーカーはこれら溶剤型から、公害、火災の危険性を大巾に減少し、労働衛生上の問題を解決し、更に省力化も可能であると云われる非溶剤型、即ち熱溶融型に切りかえるべく鋭意検討中である。しかし、熱溶融型の粘着剤は粘着剤特性のバランス及びコスト面で従来の溶剤型に比べ不十分であり、しかも基材に粘着剤を塗布する方法も十分開発されていない現状である。この理由の最も大きなものは粘着剤のベースポリマーと成り得る適当なものがいまだ見つからないことにある。例えば、従来溶剤型に使用されている天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴムなどを用いて熱溶融型粘着剤を製造すると粘着剤特性

3

上は問題ないが粘着剤配合物の混合、調製が難しいこと及び溶着剤を基剤へ塗布するときの熔融粘度が高すぎることなどの欠点があり使用不可能である。従つて、熱熔融型粘着剤は常温では粘着剤としての特性のバランスが良好であり、高温では熔融粘度が低い熱可塑性のものが望ましい。更に、接着剤組成物のベースポリマーにブロック共重合体を使用している例が若干知られている。例えば、特公昭44-17037号及び特公昭45-41518号がそれである。これらの特許では、スチレン-ブタジエン-スチレンあるいはスチレン-イソブレン-スチレンなどの直鎖状ブロック共重合体による接着剤組成物が開示されている。ここでスチレン-イソブレン-スチレンは従来の溶剤型粘着剤の主成分である天然ゴムと同様の構造単位であるイソブレンが用いられており、熱熔融型粘着剤として十分な機能を有しているがコストが高いことが欠点となり実用化に至つてはいない。一方スチレン-ブタジエン-スチレンはコスト的には問題ないが、粘着剤として表面粘着性とクリープ特性のバランスが不十分でありやはり実際に用いられていない。又、特公昭47-21720号にブロック共重合体を用いた熱熔融型粘着剤が開示されている。該発明においてブロック共重合体の構造が不明確であるが特に有利な成分として、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレンの夫々ブロック共重合体が表示され、その例としてシエル・ケミカル社のクラトン101、同102、同107のごとき直鎖状ブロック共重合体が述べられている。しかし、直鎖状ブロック共重合体は前述したような欠点を有しており、実用化は困難である。本発明者等はスチレン又は α -メチルスチレンとブタジエンとからなる有枝鎖ブロック共重合体をベースポリマーとした熱熔融型粘着剤は驚くべき事に表面粘着性と耐クリープ性という相反する性質のバランスが良好であり、更に耐熱老化性が優れている事を発見し、スチレン又は α -メチルスチレンとブタジエンとからなるブロック共重合体が熱熔融型粘着剤のベースポリマーとして十分実用に供することを見出した。

本発明の目的は表面粘着性、耐クリープ性のバランスが良好であり、更に、耐熱老化性の優れた感圧テープ類及び他の感圧製品を熱熔融方式で製造するにあたり最良の熱熔融型粘着剤組成物を提

4

供する事にある。

本発明は、1一般式 $(A-B)_nX$ 〔式中Aはポリスチレン又はポリ α -メチルスチレンブロック、Bはポリブタジエンブロック、Xはn個の重合体鎖が結合している多官能性化合物、nは3ないし7の整数〕で表わされる有枝鎖ブロック共重合体と、該有枝鎖ブロック共重合体100重量部を基準として、粘着性樹脂50ないし200重量部、補強性樹脂3.5ないし30重量部およびゴム展開油50ないし200重量部とからなる事を特徴とする熱熔融型粘着剤組成物、及び2一般式 $(A-B)_nX$ 〔式中Aはポリスチレン又はポリ α -メチルスチレンブロック、Bはポリブタジエンブロック、Xはn個の重合体鎖が結合している多官能性化合物、nは3ないし7の整数〕で表わされる有枝鎖ブロック共重合体と、該有枝鎖ブロック共重合体100重量部を基準として、粘着性樹脂50ないし200重量部、補強性樹脂2.5ないし30重量部、ゴム展開油50ないし200重量部および酢酸ビニル含有重合体2.5ないし30重量部とからなる事を特徴とする熱熔融型粘着剤組成物を提供するものである。

本発明の重要な構成をなすブロック共重合体は、スチレン又は α -メチルスチレンとブタジエンとの有枝鎖の、すなわち放射状のブロック共重合体である。スチレン又は α -メチルスチレンとブタジエンとはオルガノモノリチウム開始剤の存在において重合し、重合体鎖の一つの末端に活性リチウム原子を含有するブロック共重合体を造る。このリチウム末端閉鎖ブロック共重合体は次に重合体鎖の末端で炭素-リチウム結合と反応し、かつこの結合を有する炭素に付加しうる少なくとも3個、望ましくは3ないし7個の反応性基を有する多官能性化合物と反応される。その結果、核から放射している有枝鎖を有する重合体が造られ、しかもこの核はリチウム末端閉鎖重合体と反応された多官能性化合物により生成される。

適当なブロック共重合体は本技術において公知の数種の従来の方法によつて形成される。ブタジエンは共重合体分子中の全単量体単位の少なくとも40重量%を満たすべきである。スチレン又は α -メチルスチレンは全単量体単位の少なくとも5重量%の量に達すべきである。この共重合体中のブタジエンブロックと称する部分はゴム状であるべ

きであり、すなわちブタジエンブロックの100重量部を基準として50ないし100重量部のブタジエンを含有すべきである。スチレン又は α -メチルスチレンブロックと称する部分は樹脂状であり、好ましくはホモ重合体であるが、しかし、スチレン又は α -メチルスチレンブロックの100重量部を基準として少なくとも80重量部のスチレン又は α -メチルスチレンを含む共重合体であることができる。ブロック共重合体はその100重量部を基準として5から75重量部のスチレン又は α -メチルスチレンブロックを含有すべきである。

このブロック共重合体をつくる為に使用されるブタジエンの量はブロック共重合体をつくるのに使用される単量体類の100重量部あたり約40ないし95重量部で変わり、その残りはスチレン又は α -メチルスチレンである。好ましくはブロック共重合体はそれをつくるために使用された単量体類お100重量部に付き少なくとも50重量部のブタジエンと、ブロック共重合体をつくるのに使用される単量体類の100重量部あたり少なくとも5重量部のホモ重合体化された形でのスチレン又は α -メチルスチレンとを含有する。これらの比は酸化劣化試験を使用して容易に測定される。この試験法は、重合体をp-ジクロロベンゼンに溶解し、四酸化オスミウムの存在下で α -ブチルヒドロパーオキサイドと反応させる技術上周知の方法である。

ブロック共重合体は既知の方法によつてつくることができる。このような方法の一つは分子中に1個から20個の炭素原子を持つリチウム炭化水素例えば n -ブチルリチウムの存在における炭化水素希釈中での重合を含んでいる。

ブロック共重合体重合の最後において、少なくとも3個の反応位置を含有する多官能処理剤が未冷却反応混合物に添加される。この処理剤は、水、酸またはアルコールのような任意の物質が添加されて重合体中に存在するリチウム原子が不活性化され、かつまたは除去される前に添加されなければならない。この反応温度は広範囲にわたつて変ることができ、かつ便宜上実質的に重合のため用いられる温度と同一である。用いられるタイプの処理剤はポリエポキシド、ポリイソシアネート、ポリイミン、ポリアルデヒド、ポリケトン、ポリ無水物、ポリエステル、ポリハライドなどを包含

する。

有枝鎖ブロック共重合体の分子量は5,000ないし500,000、好ましくは100,000ないし400,000である事が望ましい。この範囲に限定した理由は、5,000以下であると凝集力が低く、その結果として所望の耐クリープ性が得られない。500,000以上であると熔融時の粘度が高すぎ、混合及び塗布が困難となるからである。

本発明で使用される粘着性樹脂と補強性樹脂は以下に示す方法で決定される。有枝鎖ブロック共重合体と樹脂とのブレンド物において、樹脂量を使用範囲内で増加させた場合、そのブレンド物が該ブロック共重合体と比較し、初期モジュラス及び硬さを低下させ、更にブレンド物に粘着性を付与する樹脂が粘着性樹脂であり、初期モジュラス及び硬さを上昇させる樹脂が補強性樹脂である。粘着性樹脂は有枝鎖ブロック共重合体100重量部に基ずいて1種又は2種以上の樹脂50ないし200重量部、好ましくは100ないし150重量部の量で使用される。補強性樹脂は有枝鎖ブロック共重合体100重量部に基ずいて1種又は2種以上の樹脂2.5ないし30重量部、好ましくは2.5ないし10重量部の量で使用される。樹脂の量をこの範囲に限定した理由は、粘着性樹脂において50重量部以下であると良好な表面粘着性が得られず、200重量部以上であると所望の表面粘着性及び耐クリープ性が得られない。補強性樹脂において2.5重量部以下であると耐クリープ性を改良することが出来ず、30重量部以上であると表面粘着性を著しく低下させる。

代表的な粘着性樹脂は

- 1 ロジンおよび変性ロジンの誘導体
- 2 α -ピネンの重合体
- 3 オレフィン及びジオレフィン重合体
- 4 α -ピネン-フェノール共重合体

であり、又補強性樹脂は

- 1 クマロン-インデン樹脂
- 2 β -ピネン-フェノール共重合体
- 3 スチレン系樹脂

である。なお用いられる樹脂は上記樹脂に限定されるものでなく、前述の特性を有する限り使用され得る。

本発明におけるゴム展開油は重要な構成成分である。ゴム展開油は配合物の熔融粘度の低下と表

面粘着性を改良する効果を有している。この目的に使用されるゴム展開油はカーボントイプ分析より芳香族炭化水素含量が20%以下でなければならない。ゴム展開油中に芳香族炭化水素が20%以上含有されると、ベースポリマーの凝集力を著しく低下させ、その結果として耐クリープ性を低下させる。該ゴム展開油は有枝鎖ブロック共重合体100重量部に基き50ないし200重量部、好ましくは60ないし120重量部の量で使用される。この範囲に限定した理由は、50重量部以下であると

5 補強性樹脂及びゴム展開油からなる熱溶融型粘着剤組成物は十分に実用に供するものであるが、更に驚くべき事に上記粘着剤組成物に酢酸ビニル含有重合体を添加することにより表面粘着性、耐クリープ性のバランスがより優れたものとなり、加えて、感圧テープ類に使用した場合、テープ用基材との接着性が改良される。酢酸ビニル含有重合体として、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体等がある。該共重合体において酢酸ビニル含有率が30重量%以上でなければならぬ。特に望ましくは酢酸ビニルホモ重合体である。この範囲に限定した理由は、30重量%以下であると上記の添加効果が乏しい。酢酸ビニル含有重合体は有枝鎖ブロック共重合体100重量部に基き2.5ないし30重量部、好ましくは2.5ないし10重量部の量で使用される。この範囲に限定した理由は2.5重量部以下では添加効果が乏しく、30重量部以上であると耐クリープ性が低下する。

上記組成物は所望ならば酸化防止剤及び安定剤の如き物質を添加しても良い。ブロック共重合体においては各ブロックの受ける劣化の機構が異なるので種々の安定剤を組み合わせることにより、より有効になることがある。

さらに上記組成物において熱溶融型粘着剤としての特性を失なわない限り他の普通のエラストマー例えば天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ア

クリルゴム、ポリイソブレンイソブチレンゴム、ポリペンテナマーゴム等の少量と混合しても良い。

本発明の熱溶融型粘着剤の用途は各種感圧テープ・ラベル類、感圧性薄板、各種軽量プラスチック成型品固定用裏糊感圧性シートなどに有効であり、特に感圧テープ・ラベル用として有効である。以下に実施例を示す。実施例は本発明を代表するものであるが、本発明の範囲を制限するものではない。

10 実施例 1~3

窒素ガス雰囲気下において、スチレン4kgを含む15重量%トルエン溶液に活性リチウム化合物としてノルマ-ブチルリチウムを0.126モル加え、50℃で5時間重合し、加えたスチレンの99%以上が重合した後に、更に、1, 3-ブタジエン6kgを含む10重量%トルエン溶液を添加し、50℃で7時間重合し、加えた1, 3-ブタジエンの99%以上が重合した後に、活性を失わせることなく、四塩化シリコン0.032モルを添加してカップリング反応を行なった。得られた重合体は(S-B)₄Si型の有枝鎖ブロック共重合体であり、得られたブロック共重合体溶液に安定剤として、ブロック共重合体100重量部あたり0.5重量部3, 5-ジターシャリ-ブチル-ヒドロキシトルエン(BHT)を加えてからメタノール中で共重合体を析出させた。得られたブロック共重合体の重量平均分子量は約150,000であつた。

得られた有枝鎖ブロック共重合体100重量部を基準にして、攪拌機付容器中にエステルガムHP(部分水添ロジンのペンタエリトリシトエステル、荒川林産化学製)100重量部、ピコライトA115(a-ピネン重合体、エツソスタンダード石油製)35重量部、クマロンAH(クマロン-インデン樹脂、大内新興化学製)5重量部、ソニックプロセス油R-200(カーボントイプ分析による芳香族炭化水素含量6%、日本鉱業製)80重量部、アンテージTNP(トリ(ノニル化フェニル)フォスフェート、川口化学工業製)5重量部、及びノクセラーBZ(ジブチルジチオカルバメート亜鉛、大内新興化学製)1重量部を仕込み、約180℃で加熱溶融した。実質的に溶融後、上記記載の有枝鎖ブロック共重合体100重量部を添加し、約1時間溶融混合を続けて透明で滑らかに流れる均質な組成物を得た。この組成物を型に流し込み

冷却し粘着性を有するブロックとした。このようにしてつくつた熱溶融型粘着剤の一部を溶解し、約170℃で背面処理をしたクラフトテープ用クラフト紙(坪量75g/m²)上に約0.03mmの厚さで塗布し、クラフト粘着テープを作製した。このクラフト粘着テープについて表面粘着性、耐クリープ性、粘着力及び熱老化後粘着力について測定した結果を表-1に示す。測定は以下に示す方法によつた。表面粘着性はJ. Dowの玉ころがし法によりそのボールNOにより求めた。耐クリープ性はステンレス鋼板上に25mm×25mmテープを圧着し、60±0.5℃の温度条件下で、テープ末端に1kgの荷重をかけ、完全にクリープし、ずれ落ちるまでに要する時間により求めた。粘着力はテープをステンレス鋼板上に25mm巾で長さ125mmに圧着し、300±20mm/minの速さで180°ピール試験を行い、その剥離強さより求めた(JIS Z 1523)。熱老化は80±1.0℃で96時間行い、その後粘着力を求めた。

実施例1記載と同様にして製造した他の熱溶融型粘着剤組成物から作製したクラフト粘着テープの特性値を表-1に示す。これらのいずれも表面粘着性と耐クリープ性のバランスのとれた結果を有していた。参考例としてシエル社クラトン1102

(直鎖スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体)を用いた熱溶融型粘着剤組成物の測定結果を表-1に示す。又、他の参考例として補強性樹脂未添加の粘着剤組成物の結果を表-1に示す。表-1より明らかなようにクラトン1102を用いた粘着剤組成物においては表面粘着性と耐クリープ性のバランスが悪く、又、補強性樹脂未添加の場合耐クリープ性が劣っている。

実施例 4

攪拌機付容器中にエステルガムHP 100重量部、ピコライトA 115 35重量部、クマロンAH 5重量部、ソニックプロセス油R-200 80重量部、アンテージTNP 5重量部、ノクセラーBZ 1重量部及びセビアンA 001(ポリ酢酸ビニル、ダイセル製)5重量部を仕込み、180℃で加熱溶融した。実質的に溶融した後、実施例1で記載の有枝鎖ブロック共重合体100重量部を添加し、約1時間溶融混合を行ない透明で滑らかに流れる均質な組成物を得た。この組成物を型に流し込み、冷却し室温で粘着性を有するブロックとした。この熱溶融型粘着剤の一部を溶解し、実施例1と同様にしてクラフト粘着テープを作製し種々の測定を行なつた結果を表-1に示す。

表 - 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	参考例1	参考例2
本実施例有枝鎖ブロック共重合体	100	100	100	100		100
クラトン1102					100	
エステルガムHP	100	75	50	100	100	100
ピコライトA 115	35	50	50	35	50	50
クマロンAH	5	5	5	5	5	
ソニックプロセス油	80	80	80	80	80	80
アンテージTNP	5	5	5	5	5	5
ノクセラーBZ	1	1	1	1	1	1
セビアンA 001				5		
粘着力 老化前	510	580	490	480	430	480
(g/10mm巾) 老化後	470	520	440	450	310	430
クリープ特性(⑥60℃, min)	19.5	18.5	17.0	26.5	12.5	10.2
表面粘着性(ボールNO)	18	19	19	22	9	20

11

有枝鎖ブロック共重合体、粘着性樹脂、補強性樹脂及びゴム展開油からなる熱熔融型粘着剤組成物は直鎖ブロック共重合体、粘着性樹脂、補強性樹脂及びゴム展開油からなる熱熔融型粘着剤組成物と比して耐クリープ性と表面粘着性のバランス 5

12

が良好であり充分実用に供する。

更に、上記組成物に酢酸ビニル含有重合体を加えると、耐クリープ性及び表面粘着性が共に一般と改良された。